

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2003292778 A**(43) Date of publication of application: **15.10.03**

(51) Int. Cl.

C08L 79/08
C08L 63/00
C09J 7/02
C09J163/00
C09J179/08
C09J183/04
C09J201/00

(21) Application number: **2003116211**(22) Date of filing: **24.02.98**(30) Priority: **28.11.97 JP 09327984**(62) Division of application: **10041433**(71) Applicant: **HITACHI CHEM CO LTD**(72) Inventor: **TAKEUCHI KAZUMASA**
NANAUMI KEN**(54) HEAT-RESISTANT RESIN COMPOSITION AND ADHESIVE FILM USING SAME****(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a heat-resistant resin composition having good adhesion or fluidity and having excellent heat resistance and with slight residual volatiles, and an adhesive film using the same.

SOLUTION: The heat-resistant resin composition comprises 100 pts.wt. of a siloxane-modified polyamideimide resin and 1-150 pts.wt. of a thermosetting resin component. The siloxane-modified

polyamideimide resin is obtained by reacting a mixture of a diamine having ≈ 3 aromatic rings with a siloxanediamine with trimellitic anhydride, and then reacting a mixture containing the resultant diimidodicarboxylic acids with an aromatic diisocyanate. The thermosetting resin component is preferably an epoxy resin having ≈ 2 glycidyl groups. The adhesive film is obtained by coating the top surface of a supporting substrate with the heat-resistant resin composition as a varnish.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-292778

(P2003-292778A)

(43) 公開日 平成15年10月15日 (2003. 10. 15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 L 79/08		C 0 8 L 79/08	C 4 J 0 0 2
63/00		63/00	A 4 J 0 0 4
C 0 9 J 7/02		C 0 9 J 7/02	Z 4 J 0 4 0
163/00		163/00	
179/08		179/08	B
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2003-116211(P2003-116211)
(62) 分割の表示 特願平10-41433の分割
(22) 出願日 平成10年2月24日(1998. 2. 24)

(31) 優先権主張番号 特願平9-327984
(32) 優先日 平成9年11月28日(1997. 11. 28)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004455
日立化成工業株式会社
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(72) 発明者 竹内 一雅
茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社下館研究所内
(72) 発明者 七海 憲
茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社下館研究所内
(74) 代理人 100078662
弁理士 津国 肇 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐熱性樹脂組成物及びそれを用いた接着フィルム

(57) 【要約】

【課題】 残存揮発分が少なく、接着性や流動性が良好で耐熱性に優れた耐熱性樹脂組成物とそれを用いた接着フィルムを提供する

【解決手段】 シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂100重量部と熱硬化性樹脂成分1～150重量部を含む耐熱性樹脂組成物。シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂が芳香族環を3個以上有するジアミン及びシロキサンジアミンの混合物と無水トリメリット酸を反応させて得られるジイミドジカルボン酸の混合物と芳香族ジイソシアネートを反応させて得られるシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂であり、熱硬化性樹脂成分が2個以上のグリシジル基を持つエポキシ樹脂であると好ましい。この耐熱性樹脂組成物をワニスとし、支持基材上に塗布して接着フィルムを得る。

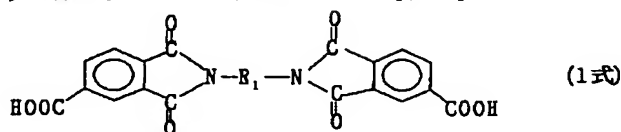
【特許請求の範囲】

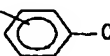

【請求項1】 シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂100重量部と熱硬化性樹脂成分1～150重量部を含むことを特徴とする耐熱性樹脂組成物。

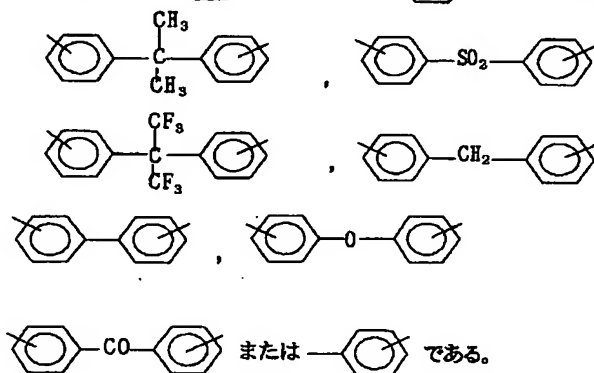
【請求項2】 シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂が芳香族環を3個以上有するジアミン及びシロキサンジアミンの混合物と無水トリメリット酸を反応させて得られ

る一般式(1式)及び一般式(2式)で示されるジイミドジカルボン酸を含む混合物と一般式(3式)で示される芳香族ジイソシアネートを反応させて得られるシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂であり、熱硬化性樹脂成分が2個以上のグリシジル基を持つエポキシ樹脂であることを特徴とする請求項1に記載の耐熱性樹脂組成物。

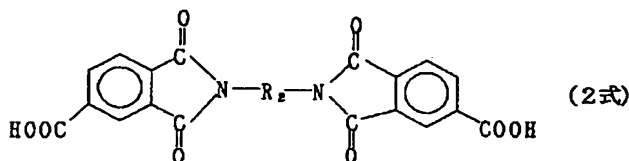
【化1】



ここでR₁は -O-X-O-であり、Xは



【化2】



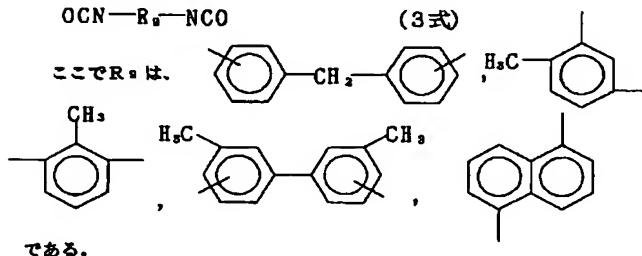
ここでR₂は $\text{—R}_3\left(\text{Si}\begin{smallmatrix} \text{R}_5 \\ | \\ \text{R}_6 \end{smallmatrix}\text{—O—}\right)_n\text{Si}\begin{smallmatrix} \text{R}_5 \\ | \\ \text{R}_6 \end{smallmatrix}\text{—R}_4\text{—}$ であり；

式中R₃、R₄は2価の有機基を示し、R₅～R₆はアルキル基、フェニル基または置換フェニル基を示し、nは1～50の整数を示す。

【化3】



ここでR₃は、



【請求項3】 熱硬化性樹脂成分が、2個以上のグリシジル基を持つエポキシ樹脂とその硬化促進剤または硬化剤を含有することを特徴とする請求項1または請求項2に記載の耐熱性樹脂組成物。

【請求項4】 シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂が、芳香族環を3個以上有するジアミン(A)及びシロ

キサンジアミン(B)の混合物(A/B=99.9/0.1～0.1/99.9(モル比))と無水トリメリット酸とを(A+B)の合計モルと無水トリメリット酸のモル比が1/2.05～1/2.20で反応させて得られる一般式(1式)及び一般式(2式)で示されるジイミドジカルボン酸を含む混合物と一般式(3式)で示

される芳香族ジイソシアネートとを(A+B)の合計モルと芳香族ジイソシアネートのモル比が1/1.05~1/1.50で反応させて得られるシロキサン変性ポリアミドイミドであることを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の耐熱性樹脂組成物。

【請求項5】 シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂が、芳香族ジイミドジカルボン酸として2,2-ビス[4-(4-(5-ヒドロキシカルボニル-1,3-ジオン-イソインドリノ)フェノキシ)フェニル]プロパン(C)とビス(5-ヒドロキシカルボニル-1,3-ジオン-イソインドリノ)プロピルポリジメチルシロキサン(D)のモル混合物(C/D=99.9/0.1~0.1/99.9(モル比))と芳香族ジイソシアネートとを(C+D)の合計モルとジイソシアネートのモル比1/1.05~1/1.50で反応させて得られるシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂であることを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の耐熱性樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1ないし請求項5のいずれかに記載の耐熱性樹脂組成物をワニスとし、支持基材上に塗布して得られる接着フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐熱性樹脂組成物及びそれを用いた接着フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリアミドイミド樹脂は、優れた電気的特性、耐熱性、機械的性質、耐磨耗性を有していることから、主として電線被覆材料(耐熱性エナメル線)に使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ポリアミドイミド樹脂は一般に高沸点の溶剤を用いて合成されるため、フィルムやシート形状に加工するにはいくつかの課題があった。たとえば150℃以下の低温乾燥条件では長時間の乾燥が必要であり、一般に得られるフィルムやシートの残存揮発分は10重量%以上となる。また、150℃以上の高温乾燥条件でも100μmを超えるシートを作製すると残存揮発分が5重量%以下にすることが難しかった。またポリアミドイミド樹脂に熱硬化性樹脂成分を配合した樹脂組成物を高温乾燥条件でシート形状にすると

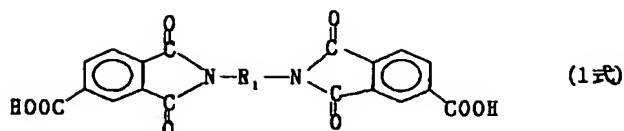
熱硬化反応が進んでしまい、いわゆるBステージ状態のシートの作製が困難であった。ポリアミドイミド樹脂の応用の一つとして配線板用層間接着フィルムをあげることができる。これは、適当な基材上にポリアミドイミド樹脂と熱硬化性樹脂成分を配合した樹脂組成物を塗布してフィルムまたはシート形状にした形態をとるが、このような場合、フィルムまたはシート中の残存揮発分が高いとプレスや熱圧着、ラミネートなどの熱処理を含む工程や加熱後硬化工程などでフィルムまたはシート中にボイドや気泡が発生し絶縁性の低下を招くことがあるため、残存揮発分を5重量%以下、好ましくは1重量%以下とすることが好ましい。また、フィルムまたはシートをプリント回路基板の基材に密着させたり、プリント回路の銅箔回路等の銅箔の厚み分の凹凸を埋め込むためにはフィルム、シートの流動性を保つことが必要であり、熱硬化反応を起こさせない低温で塗膜を乾燥させることが必要である。さらにシートの厚さによらず例えば100μmを超える膜厚のシートでもシートの残存揮発分を下げられることが好ましい。また、基材と樹脂組成物から得られるフィルム若しくはシートとの間の密着性が高いことが好ましい。本発明は、ポリアミドイミド樹脂を配線板用層間接着フィルムとして適用できるように残存揮発分が少なく、接着性や流動性が良好で耐熱性に優れた耐熱性樹脂組成物とそれを用いた接着フィルムを提供することを課題とした。

【0004】

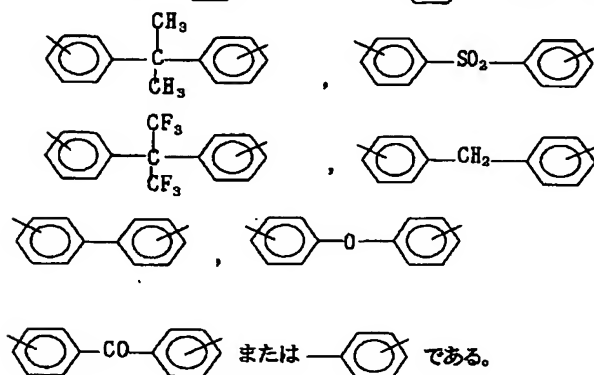
【課題を解決するための手段】 本発明は、シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂100重量部と熱硬化性樹脂成分1~150重量部を含むことを特徴とする耐熱性樹脂組成物である。また、本発明は、上記のシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂が芳香族環を3個以上有するジアミン及びシロキサンジアミンの混合物と無水トリメリット酸を反応させて得られる一般式(1式)及び一般式(2式)で示されるジイミドジカルボン酸を含む混合物と一般式(3式)で示される芳香族ジイソシアネートを反応させて得られるシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂であり、熱硬化性樹脂成分が2個以上のグリシジル基を持つエポキシ樹脂である耐熱性樹脂組成物である。

【0005】

【化4】

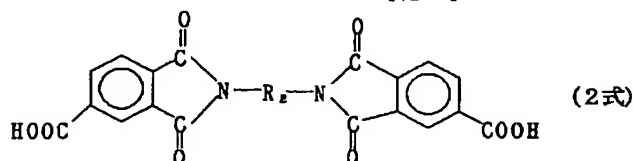


ここで R_1 は であり、 X は



【0006】

【化5】



ここで R_2 は $-R_3-\left(\text{Si}\begin{smallmatrix} R_5 \\ R_6 \\ R_7 \end{smallmatrix}-O\right)_n-\text{Si}\begin{smallmatrix} R_8 \\ R_9 \\ R_{10} \end{smallmatrix}-R_4-$ であり；

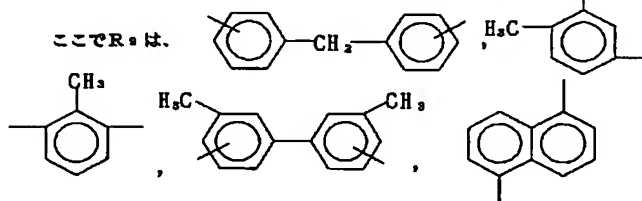
式中 R_3 、 R_4 は2価の有機基を示し、 $R_5 \sim R_{10}$ はアルキル基、フェニル基または置換フェニル基を示し、 n は1～50の整数を示す。

【0007】

【化6】

OCN— R_6 —NCO

(3式)

ここで R_6 は、

である。

【0008】そして、本発明は、熱硬化性樹脂成分が、2個以上のグリシジル基を持つエポキシ樹脂とその硬化促進剤若しくは硬化剤を含有すると好ましく、また、シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂が、芳香族環を3個以上有するジアミン (A) 及びシロキサンジアミン

(B) の混合物 (A/B=99.9/0.1～0.1/99.9 (モル比)) と無水トリメリット酸とを (A+B) の合計モルと無水トリメリット酸のモル比が1/2.05～1/2.20で反応させて得られる一般式

(1式) 及び一般式 (2式) で示されるジイミドジカルボン酸を含む混合物と一般式 (3式) で示される芳香族ジイソシアネートとを (A+B) の合計モルと芳香族ジイソシアネートのモル比が1/1.05～1/1.50

で反応させて得られるシロキサン変性ポリアミドイミドであると好ましく、また、さらに、シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂が、芳香族ジイミドジカルボン酸として2, 2-ビス [4- {4- (5-ヒドロキシカルボニル-1, 3-ジオン-イソインドリノ) フェノキシ} フェニル] プロパン (C) とビス (5-ヒドロキシカルボニル-1, 3-ジオン-イソインドリノ) プロピルポリジメチルシロキサン (D) のモル混合物 (C/D=99.9/0.1～0.1/99.9 (モル比)) と芳香族ジイソシアネートとを (C+D) の合計モルとジイソジイソシアネートのモル比1/1.05～1/1.50で反応させて得られるシロキサン変性ポリアミドイミドであると好ましい。さらに、本発明は、上記の耐熱性

樹脂組成物をワニスとし、支持基材上に塗布して得られる接着フィルムである。本発明の耐熱性樹脂組成物は、シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂100重量部と熱硬化性樹脂成分1～150重量部とからなる樹脂組成物であって、ワニス溶剤の揮発速度が速く、厚膜でも残存揮発分5重量%以下にすることが可能であり、基材との密着性の良好な接着フィルムを得ることができる。本発明では、接着フィルムと単に述べるが、接着フィルムと接着シートの両方を意味する。

【0009】

【発明の実施の形態】シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂は、芳香族環を3個以上有するジアミン及びシロキサンジアミンの混合物と無水トリメリット酸を反応させて得られる一般式(1式)及び一般式(2式)で示されるジイミドジカルボン酸を含む混合物と一般式(3式)で示される芳香族ジイソシアネートを反応させて得られるシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂を使用することが好ましい。

【0010】芳香族環を3個以上有するジアミンとシロキサンジアミンの混合物に無水トリメリット酸を反応させた場合、反応生成物として得られる芳香族ジイミドジカルボン酸とシロキサンジイミドジカルボン酸の混合物も溶解性が高く、次の段階で溶液状態でジイソシアネートと反応させることが可能となり、合成効率が向上する。このとき芳香族ジアミンとシロキサンジアミンの合計モル数に対し2.05～2.20倍モルの無水トリメリット酸を反応させ、続くジイソシアネートはジアミンの合計モル数の1.05～1.50倍モル好ましくは1.20～1.30倍モルの量を反応させることで触媒などを添加することなく高分子量のシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂を合成することが可能である。前記の(A)芳香族環を3個以上有するジアミン及び(B)シロキサンジアミンの混合物(A/B=99.9/0.1～0.1/99.9モル比)と無水トリメリット酸とを(A+B)の合計モル数と無水トリメリット酸のモル比が1/2.05～1/2.20で反応させて得られる一般式(1式)及び一般式(2式)で示されるジイミドジカルボン酸の混合物と一般式(3式)で示される芳香族ジイソシアネートとをジアミンの合計モル(A+B)に対してモル比1/1.05～1/1.50で反応させて得られるシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂であると好ましい。そして例えば、芳香族ジアミンとして(C)2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンとシロキサンジアミンとして(D)ジアミノポリジメチルシロキサンの混合物と無水トリメリット酸とを反応させて得られる2,2-ビス[4-(4-(5-ヒドロキシカルボニル-1,3-ジオン-イソイ

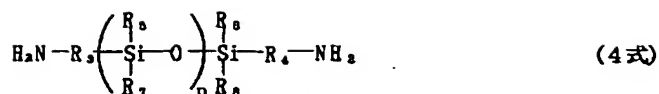
ンドリノ)フェノキシ]フェニル]プロパンとビス(5-ヒドロキシカルボニル-1,3-ジオン-イソイソンドリノ)プロピルポリジメチルシロキサンの混合物(C/D=99.9/0.1～0.1/99.9モル比)と芳香族ジイソシアネートとして4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートとを(C+D)とのモル比1/1.05～1/1.50で反応させて得られるシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂であると好ましい。また、本発明で使用するシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂の製造法として、芳香族環を3個以上有する(A)ジアミン及び(B)シロキサンジアミンの混合物(A/B=99.9/0.1～0.1/99.9モル比)と無水トリメリット酸とを(A+B)の合計モル数と無水トリメリット酸とをモル比1/2.05～1/2.20で非プロトン性極性溶媒の存在下に、50～90℃で反応させ、さらに水と共沸可能な芳香族炭化水素を非プロトン性極性溶媒の0.1～0.5重量比で投入し、120～180℃で反応を行い芳香族ジイミドジカルボン酸とシロキサンジイミドジカルボン酸を含む混合物を製造し、これと芳香族ジイソシアネートとの反応を行いシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂を製造する。芳香族ジイミドジカルボン酸を製造した後、その溶液から芳香族炭化水素を除去し、これと芳香族ジイソシアネートとの反応を行いシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂を製造することもできる。製造したシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂は前記の非プロトン性極性溶媒に溶解し、溶媒のワニスとすることができる。

【0011】本発明で用いる芳香族環を3個以上有するジアミンとしては、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン(以下、BAPPと略す)、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン等が例示でき、単独でまたはこれらを組み合わせて用いることができる。BAPPは、ポリアミドイミドの特性のバランスとコスト的に他のジアミンより特に好ましい。

【0012】本発明で用いるシロキサンジアミンとしては一般式(4式)で表されるものが用いられる。

【0013】

【化7】

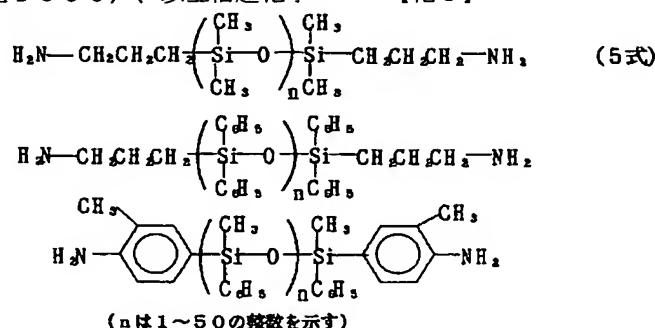


式中 R_3 、 R_4 は、2価の有機基を示し、 $\text{R}_5 \sim \text{R}_6$ はアルキル基、フェニル基又は置換フェニル基を示し、 n は 1～50 の整数を示す。

【0014】このようなシロキサンジアミンとしては一般式(5式)で示すものが挙げられ、これらの中でもジメチルシロキサン系両末端アミンであるアミノ変性シリコーンオイル X-22-161AS (アミン当量 450)、X-22-161A (アミン当量 840)、X-22-161B (アミン当量 1500)、以上信越化学

工業株式会社製商品名、BY16-853 (アミン当量 650)、BY16-853B (アミン当量 2200) 以上東レダウコーニングシリコーン株式会社製商品名などが市販品として挙げられる。

【0015】
【化8】



【0016】本発明で用いる芳香族ジイソシアネートとして、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(以下MDIと略す)、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1, 5-ジイソシアネート、2, 4-トリレンジアミン等が例示できる。これらは単独でまたは組み合わせて用いることができる。

【0017】本発明で用いる熱硬化性樹脂成分として、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂等を使用することができる。接着性、取扱性よりエポキシ樹脂がより好ましい。熱硬化性樹脂成分のエポキシ樹脂は、2個以上のグリシジル基を持つエポキシ樹脂とその硬化促進剤、もしくは、2個以上のグリシジル基を持つエポキシ樹脂とその硬化促進剤及び硬化剤を用いることが好ましい。またグリシジル基は多いほどよく、3個以上であればさらに好ましい。グリシジル基の数により、配合量が異なり、グリシジル基が多いほど配合量が少なくてもよい。また、エポキシ樹脂の硬化剤を併用すればさらに好ましい。

【0018】エポキシ樹脂の硬化剤または硬化促進剤は、エポキシ樹脂と反応するもの、または、硬化を促進させるものであれば制限されず、例えば、アミン類、イミダゾール類、多官能フェノール類、酸無水物類等が使用できる。アミン類としては、ジシアンジアミド、ジアミノジフェニルメタン、グアニル尿素等が使用でき、イミダゾール類としてはアルキル基置換イミダゾール、ベンゾイミダゾール等が使用でき、多官能フェノール類としては、ヒドロキノン、レゾルシノール、ビスフェノール

ルA及びこれらのハロゲン化合物、さらにアルデヒドとの縮合物であるノボラック樹脂、レゾール樹脂などが使用でき、酸無水物類としては、無水フタル酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸等が使用できる。このうち、硬化促進剤としては、イミダゾール類を用いることが好ましい。

【0019】これらの硬化剤または硬化促進剤の必要量は、アミン類の場合は、アミンの活性水素の当量と、エポキシ樹脂のエポキシ当量がほぼ等しくなる量が好ましい。ジシアンジアミドの場合は、単純に活性水素との当量比とならず、経験的にエポキシ樹脂 100 重量部に対して、1～10 重量部必要となる。多官能フェノール類や酸無水物類の場合、エポキシ樹脂のエポキシ基 1 当量に対して、0.6～1.2 当量必要である。これらの硬化剤または硬化促進剤の量は、少なければ未硬化のエポキシ樹脂が残り、 T_g (ガラス転移温度) が低くなり、多すぎると、未反応の硬化剤及び硬化促進剤が残り、絶縁性が低下する。

【0020】本発明の耐熱性樹脂組成物には、配線板に使用する際に、スルーホール内壁等のめっき密着性を上げることやアディティブ法で配線板を製造するために、無電解めっき用触媒を加えることもできる。本発明では、これらの組成物を有機溶媒中で混合して、耐熱性樹脂組成物とする。このような有機溶媒としては、溶解性が得られるものであればどのようなものでもよく、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、スルホラン、シクロヘキサノン等が使用できる。この耐熱性樹脂組成物を、離型処理したPET (ポ

リエチレンテレフタレート) フィルム等の支持基材上に塗布して接着フィルムを作製したり、支持基材の金属箔の片面または両面に塗布して金属箔付き接着フィルムとすることができ、塗布した後は目的に応じた硬化状態に加熱、乾燥して使用することができる。支持基材として金属箔を用いた場合、その金属箔を配線回路等に使用することができる。また、金属箔をエッチングにより除去することでフィルムを得ることもできる。この耐熱性樹脂組成物の配合比はシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂中のシロキサン量、エポキシ樹脂のエポキシ当量によって決めることができる。耐熱性樹脂組成物ワニスの溶剤揮発速度すなわち乾燥速度は組成物中のシロキサン量が多いほど速くなる。シロキサン量の多いシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂を使用すればより多くのエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂成分を配合しても高い乾燥速度のワニスを得ることができ、その結果、より穏和な乾燥条件で残存揮発分の少ない接着フィルムを得ることができる。またエポキシ樹脂のエポキシ基はシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂のアミド基と反応する。従って熱硬化性樹脂成分としてエポキシ樹脂単独またはエポキシ樹脂とその硬化促進剤、硬化剤を用いる場合にはシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂のアミド当量とエポキシ樹脂のエポキシ当量の比が1以下となるように配合することが好ましい。エポキシ樹脂の配合量が多くなると未反応のエポキシ樹脂が硬化後もフィルム中に残りTgが上がらないことになる。接着フィルムは、加熱によって硬化させることができる。熱硬化性樹脂成分としてエポキシ樹脂単独を使用した場合には通常180℃以上、好ましくは200℃以上の温度がよくエポキシ樹脂のグリシジル基とシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂のアミド基の間で付加反応が起こり三次元橋かけ樹脂が得られ

る。硬化促進剤としてイミダゾール等の塩基性触媒を使用すると硬化温度は160℃程度の低温で硬化させることが可能でありエポキシ樹脂のグリシジル基とシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂のアミド基の間で挿入反応が起こり三次元橋かけ樹脂が得られる。以下に本発明を実施例により具体的に説明する。

【0021】

【実施例】(合成例1~3) 環流冷却器を連結したコック付き25mlの水分定量受器、温度計、攪拌器を備えた1リットルのセパラブルフラスコに芳香族環を3個以上有するジアミンとしBAPP(2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン)、シロキサンジアミンとして反応性シリコンオイルX-22-161AS(信越化学工業株式会社製商品名、アミン当量416)、TMA(無水トリメリット酸)、非プロトン性極性溶媒としてNMP(N-メチルピロリドン)を表1に示した配合比で仕込み、80℃で30分間攪拌した。そして水と共沸可能な芳香族炭化水素としてトルエン100mlを投入してから温度を上げ約160℃で2時間環流させた。水分定量受器に水が約7.2ml以上たまっていること、水の流出が見られなくなっていることを確認し、水分定量受器にたまっている流出液を除去しながら、約190℃まで温度を上げて、トルエンを除去した。その後、溶液を室温に戻し、芳香族ジイソシアネートとしてMDI(4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート)60.1g(0.24mol)を投入し、190℃で2時間反応させた。反応終了後、シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂のNMP溶液を得た。

【0022】

【表1】

項目	BAPP	161AS	TMA	NMP	MDI
合成例1	65.6	33.3	80.6	444	60.1
()はモル数	(0.16)	(0.04)	(0.42)		(0.24)
合成例2	57.4	49.9	80.6	502	60.1
()はモル数	(0.14)	(0.06)	(0.42)		(0.24)
合成例3	41.0	83.2	80.6	618	60.1
()はモル数	(0.10)	(0.10)	(0.42)		(0.24)

BAPP: 2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン

161AS: 反応性シリコンオイルX-22-161AS

TMA: 無水トリメリット酸

NMP: N-メチルピロリドン

MDI: 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

【0023】(実施例1~10) 合成例1~3のシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂とエポキシ樹脂としてE

SCN195(住友化学工業株式会社製商品名)を表2

に示す配合量で配合し、さらに2-エチル-4-メチルイミダゾールをエポキシ樹脂に対して1.0重量%配合し、樹脂が均一になるまで約1時間攪拌した後、脱泡の

ため 24 時間、室温で静置し樹脂組成物とした。その樹脂組成物を、支持基材である離型 PET フィルム上に乾燥後の膜厚が 50 μm となるように塗布し、120℃、30 分間乾燥させ B ステージの接着フィルムを得た。その後、支持基材から接着フィルムを剥がしポリテトラフルオロエチレン樹脂製の枠に固定し、180℃、60 分間熱処理して硬化させた接着フィルムを得た。その硬化した接着フィルムの特性を測定し、結果を表 2 に示した。また加熱処理前後の接着フィルムの重量変化から B ステージのフィルム中の残存揮発分を測定し結果を表 2 にあわせて示した。

【0024】(比較例 1) 実施例 6 の配合において、シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂の代わりにシロキサンを含まないポリアミドイミド樹脂を使用した。その他は、実施例 1～10 と同じ乾燥条件で B ステージの接着フィルムを作製し、残存揮発分を測定したところ 11.5 重量%と高い値を示した。

【0025】実施例 6、実施例 10 及び比較例 1 の樹脂

項目	Si-PAI	樹脂配合比	残存揮発分	Tg	貯蔵弾性	銅箔接着
		(＊1)	(%)	(℃)	率(GPa)	力(KN/m)
実施例 1	合成例 1	90/10	2.1	220	1.7	2.2
実施例 2	〃	80/20	3.0	210	1.20	2.2
実施例 3	〃	70/30	4.9	200	0.81	2.0
実施例 4	合成例 2	95/5	1.5	220	1.47	2.2
実施例 5	〃	90/10	1.8	215	1.81	2.2
実施例 6	〃	80/20	2.5	200	1.64	2.0
実施例 7	〃	70/30	4.3	200	0.62	1.7
実施例 8	合成例 3	95/5	1.1	205	0.87	2.0
実施例 9	〃	90/10	1.5	200	0.75	1.9
実施例 10	〃	80/20	2.1	195	0.47	1.8

Si-PAI: 合成例 1～3 で合成したシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂

樹脂配合比(＊1): シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂/エポキシ樹脂

【0028】なお、実施例及び比較例で示す測定値は、次の測定方法によって測定したものである。

(1) ガラス転移点(Tg)及び貯蔵弾性率

動的粘弾性測定装置の DVE-V4 型(レオロジー株式会社製、商品名)を用い、下記の条件で測定した。

- ・治具: 引張り
- ・チャック間距離: 20mm
- ・測定温度: 50～350℃
- ・昇温速度: 5℃/分
- ・測定周波数: 10Hz
- ・サンプルサイズ: 5mm幅×30mm長さ

Tg は $\tan \delta$ の極大値を用いた。

(2) 銅箔接着力

電解粗化銅箔 TSC-35 (古河サーキットフオイル株

組成物のワニスを用いて膜厚 120 μm のフィルムを得るように塗工し、乾燥時間に伴う残存揮発分を測定した。その測定結果を図 1 に示した。比較例 1 のワニスでは残存揮発分が 8 重量%でほとんど変化しなかったが、実施例 6、実施例 10 のワニスではいずれも残存揮発分が 3 重量%以下となった。

【0026】(実施例 11) 合成例 2 のシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂と ESCN-195 の配合比(重量)を 60/40 とした。実施例 6 のワニスと比較例 2 の樹脂組成物のワニスを用いて接着フィルムを作製し、さらに 290℃で 1 時間の条件でその接着フィルムを硬化させ、硬化したフィルムの Tg を測定した。その測定結果を図 2 に示した。図 2 より、実施例 6 では 260℃の Tg を示したが、比較例 2 では未反応のエポキシ樹脂に相当する 170℃に $\tan \delta$ の極大値がみられた。

【0027】

【表 2】

式会社製商品名)の粗化面にワニスを乾燥後の膜厚が 50 μm になるように塗布し、150℃で 30 分間乾燥後、さらに 180℃で 1 時間、加熱処理し試料とした。樹脂面をサンドペーパー #600 で研磨しエポキシ接着剤(アラルダイトースタンダード)で樹脂板に接着し、銅箔を 10mm 幅でワニス乾燥膜界面で剥がし銅箔接着力を JISC6481 に準じて測定した。

【0029】以上、説明したように本発明の耐熱性樹脂組成物は溶剤乾燥性が良好で、穏和な条件で残存揮発分の少ない B ステージの接着フィルムを得ることができる。硬化物の Tg は 190℃以上と高く、銅箔に対する接着力も高い。

【0030】

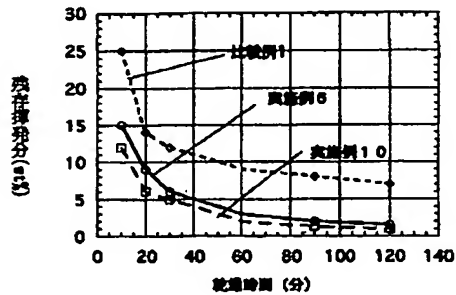
【発明の効果】以上に説明したように、本発明によつ

て、耐熱性、溶剤乾燥性に優れた耐熱性樹脂組成物とそれを用いた接着フィルムを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例 6、実施例 10 及び比較例 1 のワニスで

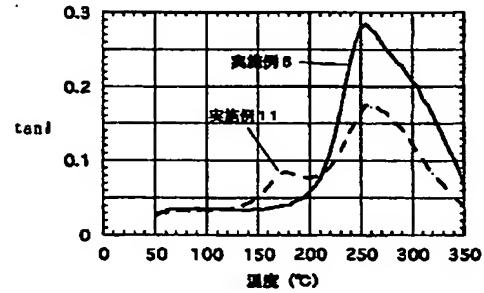
【図 1】



作製した 120 μ m フィルム中の乾燥時間と残存揮発分の関係を示す図面である。

【図 2】実施例 6 及び比較例 2 のワニスから得られたフィルム硬化物の T_g を示す図面である。

【図 2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

C 0 9 J 183/04

201/00

識別記号

F I

C 0 9 J 183/04

201/00

ターマコード' (参考)

F ターム(参考) 4J002 CC04X CD00X CM02X CM04W
CP17W

4J004 AA11 AA12 AA13 AA15 CA06
CA08 CC02 FA05 FA08

4J040 EC002 EH031 EK111 JA09
JB02 MB03 NA19